

CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING MATERIAL COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING COATING FILM BY USING THE SAME

Patent number: JP2002294173
Publication date: 2002-10-09
Inventor: MORICHIIKA KAZUO; KAWANAMI TOSHIKATA;
SAKAMOTO HIROYUKI
Applicant: NIPPON PAINT CO LTD
Classification:
- **International:** C09D201/02; C08F2/26; C09D5/44; C09D133/00;
C09D133/14; C09D157/00; C09D163/04; C25D13/00;
C25D13/06
- **european:**
Application number: JP20010098547 20010330
Priority number(s): JP20010098547 20010330

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002294173

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cationic electrodeposition coating material composition which contains a resin composition having sulfonium group and propargyl group and which forms a coating film having good oil repellency, and to provide a method for forming a coating film by using the same.

SOLUTION: The cationic electrodeposition coating material composition contains a resin composition having sulfonium group and propargyl group, and crosslinked resin particles obtained by subjecting an α , β -ethylenically unsaturated monomer mixture to emulsion polymerization by using an emulsifier comprising an acrylic resin having ammonium group, wherein the content of the crosslinked resin particles is 3-20 wt.% based on the coating resin solids. It is desirable that the ratio of the solids of the acrylic resin having the ammonium group to the α , β -ethylenically unsaturated monomer mixture is (90:10) to (75:25).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-294173

(P2002-294173A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 09 D 201/02

C 09 D 201/02

4 J 0 1 1

C 08 F 2/26

C 08 F 2/26

B 4 J 0 3 8

C 09 D 5/44

C 09 D 5/44

A

133/00

133/00

133/14

133/14

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 12 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号

特願2001-98547(P2001-98547)

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(22)出願日

平成13年3月30日(2001.3.30)

(72)発明者 森近 和生

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 川浪 俊孝

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72)発明者 坂本 裕之

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 カチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法

(57)【要約】

【課題】塗膜形成時における耐油ハジキ性が良好である、スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法を提供する。

【解決手段】スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物と、アンモニウム基を有するアクリル樹脂を乳化剤として、 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られる架橋樹脂粒子とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、上記架橋樹脂粒子の含有量が、塗料樹脂固形分に対して3~20重量%であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。ここで、アンモニウム基を有するアクリル樹脂の樹脂固形分と α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物との比が、90/10~75/25であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物と、アンモニウム基を有するアクリル樹脂を乳化剤として、 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られる架橋樹脂粒子とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、前記架橋樹脂粒子の含有量が、塗料樹脂固形分に対して5～10重量%であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物。

【請求項2】前記アンモニウム基を有するアクリル樹脂の樹脂固形分と前記 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物との比が、90/10～75/25である請求項1に記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項3】前記 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物が、分子内に α , β -エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリ(メタ)アクリレートを5～15重量%含有する請求項1または2に記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項4】前記アンモニウム基を有するアクリル樹脂のアンモニウム基の個数が、1分子あたり2～15個である請求項1～3のうちのいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項5】前記アンモニウム基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基を有するアクリル樹脂に3級アミン化合物と有機酸とを加えて4級化することにより得られるものである、請求項1～4いずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項6】前記エポキシ基を有するアクリル樹脂の数平均分子量が、5000～20000である請求項5記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項7】前記スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物は、カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当たり、スルホニウム基を5～400mmolおよびプロパルギル基を10～495mmol含有し、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が500mmol以下である請求項1～6のうちのいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項8】前記スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物は、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなるものであって、数平均分子量として700～5000を有するものであり、前記樹脂組成物の固形分100g当たり、スルホニウム基を5～250mmolおよびプロパルギル基を20～395mmol含有し、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が400mmol以下である請求項1～7のうちのいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物。

【請求項9】請求項1～8のうちのいずれか1つに記載のカチオン電着塗料組成物を被塗装物に電着塗装することにより電着被膜を形成する工程(1)、前記工程(1)により得られる電着被膜を水洗する工程(2)、

前記水洗された電着被膜を加熱する工程(3)を含むことを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項10】請求項9に記載の塗膜形成方法によって得られる塗膜を有する被塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン電着塗料組成物、特に、架橋樹脂粒子を含有するカチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車車体および部品等の塗装工程は、一般には、リン酸塩等による化成処理を施された被塗装物に対して、電着塗料による下塗り塗装を施した後、必要に応じて中塗り塗料、さらに上塗り塗料が順次塗装され、得られる塗膜を順次加熱硬化させることからなり、被塗装物上に多層塗膜を形成する。

【0003】下塗り塗料として用いられる電着塗料はカチオン型とアニオン型に大別されるが、得られる塗膜の防食性の点から、カチオン型であることが好適に用いられてきている。また、特開2000-38525号公報には、つき回り性の改良を目的としたスルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料組成物が開示されている。

【0004】ところで、被塗装物は、脱脂、化成処理されている場合であっても、被塗装物上に残存する、あるいは、塗装工程の内外に存在するプレス油、防錆油、機械油等の油脂類によってその表面が汚染されている場合がある。汚染されたまま電着塗装が施された場合、その後の加熱過程において、油脂類が加熱によって沸騰し、得られる電着塗膜上にピンホールを発生させる、いわゆる突沸油ハジキと呼ばれる現象が起こる恐れがある。このようにしてピンホールが発生すると、ピンホールの凹凸による多層塗膜の外観だけでなく、被覆が不完全であることから防食性を低下させる恐れがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、塗膜形成時における耐油ハジキ性が良好である、スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料組成物およびそれを用いた塗膜形成方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明は、スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物と、アンモニウム基を有するアクリル樹脂を乳化剤として、 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られる架橋樹脂粒子とを含有するカチオン電着塗料組成物であって、上記架橋樹脂粒子の含有量が、塗料樹脂固形分に対して3～20重量%であることを特徴とするカチオン電着塗料組成物である。ここで、アンモニウム基を有するアクリル樹脂の樹脂固形分と α , β -エチ

レン性不飽和モノマー混合物との比が、90／10～75／25であることが好ましい。

【0007】また、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物が、分子内に α 、 β -エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリ(メタ)アクリレートを5～20重量%含有することが好ましく、また、アンモニウム基を有するアクリル樹脂のアンモニウム基の個数が、1分子あたり2～15個であることが好ましい。

【0008】さらに、アンモニウム基を有するアクリル樹脂が、エポキシ基を有するアクリル樹脂に3級アミン化合物と有機酸とを加えて4級化することにより得られるものであることが好ましく、エポキシ基を有するアクリル樹脂の数平均分子量が、5000～20000であることがさらに好ましい。

【0009】また、スルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂組成物は、カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当たり、スルホニウム基を5～400mmolおよびプロパルギル基を10～495mmol含有し、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が500mmol以下であることが好ましく、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型エポキシ樹脂を骨格とする樹脂からなるものであって、数平均分子量として700～5000を有するものであり、樹脂組成物の固形分100g当たり、スルホニウム基を5～250mmolおよびプロパルギル基を20～395mmol含有し、スルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量が400mmol以下であることがさらに好ましい。

【0010】また、本発明は、上記のカチオン電着塗料組成物を被塗装物に電着塗装することにより電着被膜を形成する工程(1)、上記工程(1)により得られる電着被膜を水洗する工程(2)、前記工程(2)により得られる水洗された電着被膜を加熱して電着塗膜を形成する工程(3)を含むことを特徴とする塗膜形成方法である。

【0011】さらに、本発明は、上記の塗膜形成方法によって得られる塗膜を有する被塗装物である。

【0012】

【発明の実施の態様】本発明のカチオン電着塗料組成物は、架橋樹脂粒子を含有している。この架橋樹脂粒子は、アンモニウム基を有するアクリル樹脂を乳化剤として、 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物を乳化重合することにより得られるものである。

【0013】上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、通常、樹脂粒子を架橋させるために、分子内に α 、 β -エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリ(メタ)アクリレートを含んでいる。その含有量は、上記モノマー混合物中において5～15重量%である。上記含有量が5重量%未満である場合、樹脂粒子の架橋が充分に進行せず、また、15重量%を超える場合、樹脂

粒子の架橋が進みすぎ、得られる塗膜の物性が低下する恐れがある。

【0014】上記分子内に α 、 β -エチレン性不飽和結合を2個以上有するポリ(メタ)アクリレートとしては、2価以上のアルコールに複数個の(メタ)アクリル酸がエステル結合している構造を有する化合物、例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン等を挙げることができる。これらは2種以上であってもよい。

【0015】上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物は、上記ポリ(メタ)アクリレート以外に、一般的な α 、 β -エチレン性不飽和モノマーを含んでいる。このような一般的な α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとしては、反応性官能基を有するものと有しないものを挙げることができる。上記反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとしては、具体的には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、アリルアルコール、メタクリルアルコール、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルと ϵ -カプロラクトンとの付加物等の水酸基を有するもの、および(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基を有するものを挙げることができる。上記反応性官能基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーが混合物中に含まれている場合、その量は混合物の20重量%以下であることがさらに好ましい。また、そのときの上記混合物の水酸基価またはエポキシ価は、ともに20以下であることが好ましい。

【0016】一方、反応性官能基を有しない α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸セーブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸セーブチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ)アクリル酸ジヒドロジシクロペンタジエニル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-モノブチル(メタ)アクリルアミド、N-モノオクチル(メタ)アクリルアミド、2、4-ジヒドロキシ-4'-ビニルベンゾフェノン、N-(2-

ヒドロキシエチル)アクリラミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリラミド等の重合性アミド化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルケトン、 t -ブチルスチレン、パラクロロスチレン及びビニルナフタレン等の重合性芳香族化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリル；エチレン、プロピレン等)、ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の α -オレフィン；ブタジエン、イソブレン等のジエン等を挙げることができる。

【0017】上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物のガラス転移温度は、40～100℃であることが好ましく、40～80℃であることがさらに好ましい。上記ガラス転移温度が40℃未満である場合、本発明の効果が不充分になる恐れがあり、100℃を超える場合、塗膜外観が低下する恐れがある。なお、本明細書における α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物のガラス転移温度は、各 α 、 β -エチレン性不飽和モノマーが有するガラス転移温度を用いて、混合比率に基づいた計算から決定することができる。

【0018】また、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物の溶解性パラメータは、10～12であることが好ましく、10～11であることがさらに好ましい。上記溶解性パラメータが10未満である場合、中塗り塗膜等の直上塗膜との密着性が低下する恐れがあり、12を超える場合、目的の架橋樹脂粒子が得られない恐れがある。なお、本明細書における溶解性パラメータは濁度法などの当業者によく知られた方法で決定することができる。

【0019】一方、上記架橋樹脂粒子を得るために乳化重合で乳化剤として用いられるアンモニウム基を有するアクリル樹脂は、アンモニウム基の個数が1分子あたり2～15個であることが好ましい。上記個数が1分子当たり2個未満である場合、分散安定性が低下する恐れがあり、また、15個を超える場合、カチオン電着塗料に用いた際に得られる塗膜の耐水性が低下する恐れがある。

【0020】上記アンモニウム基を有するアクリル樹脂は種々の方法で得ることができるが、エポキシ基を有するアクリル樹脂に3級アミン化合物と有機酸とを加えて4級化することにより、容易に得ることができる。なお、この4級化は、3級アミン化合物と有機酸とを先に混合しておき、この混合物を4級化剤として、エポキシ基を有するアクリル樹脂に加えることにより行ってよい。

【0021】4級化に用いられるエポキシ基を有するアクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸グリシル等のエポキシ基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーと上記その他の α 、 β -エチレン性不飽和モノマーとからなるモノマー混合液を常法によって重合することにより得ることができる。この4級化の方法では、エポキシ基を

3級アミンで開環してアンモニウム基とするので、上述したアンモニウム基の個数に応じて、エポキシ基を有する α 、 β -エチレン性不飽和モノマーの量を決定することができる。

【0022】上記エポキシ基を有するアクリル樹脂を得るために用いられるモノマー混合液のガラス転移温度は、10～40℃であることが好ましく、10～25℃であることがさらに好ましい。上記ガラス転移温度が10℃未満である場合、本発明の効果が不充分になる恐れがあり、40℃を超える場合、塗膜外観が低下する恐れがある。

【0023】また、このエポキシ基を有するアクリル樹脂を得るために用いるモノマー混合液の溶解性パラメータは9～12であることが好ましい。上記溶解性パラメータが9未満である場合、中塗り塗膜等の直上塗膜との密着性が低下する恐れがあり、12を超える場合、目的とする樹脂が得られない恐れがある。

【0024】このエポキシ基を有するアクリル樹脂の数平均分子量は5000～20000であることが好ましい。上記数平均分子量が5000未満である場合、本発明の効果が不充分になる恐れがあり、20000を超える場合、乳化剤の粘度上昇の問題が生じる恐れがある。

【0025】一方、アンモニウム基をアクリル樹脂に導入するための3級アミン化合物としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなど種々のものを用いることができる。なお、この3級アミン化合物の量は、導入するアンモニウム基の量に合わせて決定することができる。

【0026】4級化に用いられる有機酸としては、ギ酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸、ホウ酸、酪酸、ジメチロールプロピオン酸、塩酸、硫酸、リン酸、N-アセチルグリシン、N-アセチル- β -アラニン等を挙げることができるが、乳化時の安定性の点で、乳酸、酢酸、ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

【0027】この4級化において、エポキシ基を有するアクリル樹脂中のエポキシ基、3級アミン化合物、有機酸の量はモル比で1/1/1～1/1/2であることが好ましい。4級化反応は、一般的に2～10時間かけて行われ、必要に応じて60～100℃に加熱してもよい。

【0028】本発明のカチオン電着塗料組成物に含まれる架橋樹脂粒子は、このようにして得られるアンモニウム基を有するアクリル樹脂を乳化剤として、乳化重合を行うことにより得られる。乳化重合としては、通常よく知られている方法を用いて行うことができる。具体的には、水、または必要に応じてアルコールなどのような有機溶剤を含む水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、上記 α 、 β -エチレン性不飽和モノマー混合物および重合開始剤を滴下することにより行うことができる。

乳化剤と水とを用いて予め乳化した、 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を同様に滴下してもよい。

【0029】好ましくは、水性媒体中に乳化剤を溶解させ、加熱攪拌下、開始剤を滴下した後、一部の上記 α , β -エチレン性不飽和モノマーをまず滴下し、その後、乳化剤と水とを用いて予め乳化した、残りの α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を滴下する方法をとることができる。この方法をとることにより、目的とする粒子径からのバラツキが少なくなり、好ましい架橋樹脂粒子を得ることができる。

【0030】ここで好適に用いうる重合開始剤としては、アゾ系の油性化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)および2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)など）および水性化合物（例えば、アニオン系の4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2-アゾビス(N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオニアミジン）およびカチオン系の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)）；並びにレドックス系の油性過酸化物（例えば、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドおよびセーブチルパーセンゾエート等）、および水性過酸化物（例えば、過硫酸カリおよび過硫酸アンモニウム等）を挙げることができる。

【0031】ここで乳化剤として、先のアンモニウム基を有するアクリル樹脂を用いる。また、さらに当業者に通常使用されているものや反応性乳化剤、例えば、アントックス(Antox) MS-60(日本乳化剤社製)、エレミノールJS-2(三洋化成工業社製)、アデカリーソープNE-20(旭電化社製)およびアクアロンHS-10(第一工業製薬社製)等を併用することができる。なお、この反応性乳化剤は、先のモノマー混合物に含まれる α , β -エチレン性不飽和モノマーには属さないものとする。

【0032】ここで上記 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物とアンモニウム基を有するアクリル樹脂との重量比は、90/10~75/25であることが好ましく、90/10~80/20であることがさらに好ましい。上記重量比が上記範囲外の場合、得られる塗膜の外観が低下する恐れがある。

【0033】また、分子量を調節するために、ラウリルメルカプタンのようなメルカプタンおよび α -メチルスチレンダイマーなどのような連鎖移動剤を必要に応じて用いることができる。

【0034】反応温度は開始剤により決定され、例えば、アゾ系開始剤では60~90°Cであり、レドックス系では30~70°Cで行うことが好ましい。一般に、反応時間は1~8時間である。 α , β -エチレン性不飽和

モノマー混合物の総量に対する開始剤の量は、一般に0.1~5重量%であり、好ましくは0.2~2重量%である。

【0035】このようにして得られる架橋樹脂粒子の平均粒子径は0.05~0.30μmの範囲であることが好ましい。粒子径が0.05μm未満である場合、本発明の効果が不充分になる恐れがあり、0.30μmを超える場合、得られる塗膜の外観が悪化する恐れがある。この粒子径の調節は、例えば、モノマー組成や乳化重合条件を調整することにより可能である。

【0036】本発明のカチオン電着塗料組成物は、このようにして得られる架橋樹脂粒子を、塗料樹脂固形分に対して5~10重量%含有している。上記含有量が5重量%未満である場合、本発明の効果が不充分になる恐れがあり、10重量%を超える場合、得られる塗膜の外観が悪化する。

【0037】本発明のカチオン電着塗料組成物において、上記架橋樹脂粒子以外の成分である樹脂組成物を構成する樹脂は、1分子中にスルホニウム基およびプロパルギル基の両方を持っていてもよいが、必ずしもその必要はなく、例えば、1分子中にスルホニウム基またはプロパルギル基のいずれか一方のみ持っていてもよい。この場合には、樹脂組成物全体として、これら2種の官能基を持っている。すなわち、上記樹脂組成物は、スルホニウム基およびプロパルギル基を持つ樹脂からなるか、スルホニウム基だけを持つ樹脂とプロパルギル基だけを持つ樹脂との混合物からなるか、または、それらすべての混合物からなるものであってもよい。上記カチオン電着塗料組成物に含まれる樹脂組成物は、このような意味においてスルホニウム基とプロパルギル基を持つ。

【0038】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物の骨格となる樹脂としては特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂が好適に用いられる。このようなエポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有するものが好適に用いられ、具体的には、エピビス型エポキシ樹脂、これをジオール、ジカルボン酸、ジアミン等により鎖延長したもの；エポキシ化ポリブタジエン；ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂；ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂；ポリグリシジルアクリレート；脂肪族ポリオールまたはポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル；多塩基性カルボン酸のポリグリシジルエステル等のポリエポキシ樹脂等を挙げることができる。これらのうち、硬化性を高めるための多官能基化が容易であることから、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂、ノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂、ポリグリシジルアクリレートが好ましい。なお、エポキシ樹脂の一部はモノエポキシ樹脂であってもよい。

【0039】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物は、数平均分子量が500~20000であることが

好ましい。上記数平均分子量が500未満である場合、電着塗装時の塗装効率が低下する恐れがあり、また、2000を超える場合、被塗装物表面において良好な被膜を形成することが困難になる。この数平均分子量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することが可能であり、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、700～5000であることがより好ましい。

【0040】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるスルホニウム基は、上記樹脂組成物の水和官能基である。スルホニウム基は電着塗装過程で一定以上の電圧または電流を与えられると、電極上で電解還元反応を受けてイオン性基が消失し、上記樹脂組成物を不可逆的に不導体化することができると考えられる。

【0041】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるスルホニウム基の含有量は、後述するスルホニウム基およびプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当たり、5～400mmolであることが好ましい。上記含有量が5mmol未満である場合、充分なつき回り性や硬化性を発揮することができず、また、水和性や浴安定性が低下する恐れがある。また、400mmolを超える場合、被塗装物表面への被膜の析出が悪くなる恐れがある。このスルホニウム基の含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することが可能であり、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料中の樹脂固形分100g当たり、5～250mmolであることがより好ましく、10～150mmolであることがさらに好ましい。

【0042】上記カチオン電着塗料組成物が使用される電着塗装過程においては、電極反応が引き起こされ、生じた水酸化物イオンをスルホニウム基が保持することにより電解発生塩基が電着被膜中に発生するものと考えられる。この電解発生塩基は、電着被膜中に存在する加熱による反応性の低いプロパルギル基を加熱による反応性の高いアレン結合に変換することができる。

【0043】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるプロパルギル基は、このように硬化官能基として作用するだけでなく、理由は不明であるが、上記スルホニウム基と併存することにより、上記カチオン電着塗料のつき回り性を一層向上させることができる。

【0044】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるプロパルギル基の含有量は、後述するスルホニウム基およびプロパルギル基の含有量の条件を満たした上で、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、1.0～495mmolであることが好ましい。上記含有量が10mmol未満である場合、充分

なつき回り性や硬化性を発揮することができず、495mmolを超える場合、水和安定性に悪影響を及ぼす恐れがある。このプロパルギル基の含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することができる、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料中の樹脂固形分100g当たり、20～395mmolであることがより好ましい。

【0045】また、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるスルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、500mmol以下であることが好ましい。上記含有量が500mmolを超える場合、樹脂を実際に得られなかつたり、目的とする性能が得られない恐れがある。このスルホニウム基およびプロパルギル基の合計含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することができる、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当たり、400mmol以下であることがより好ましい。

【0046】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物におけるプロパルギル基の一部は、金属によってアセチリド化されていてもよい。アセチリドとは塩類に似た金属アセチレン化物である。上記樹脂組成物におけるアセチリド化されているプロパルギル基の含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、0.1～40mmolであることが好ましい。上記含有量が0.1mmol未満である場合、アセチリド化による効果が充分発揮されない恐れがあり、また、40mmolを超える場合、アセチリド化そのものが困難である。このアセチリド化されているプロパルギル基の含有量は、上記金属に応じて好ましい数値を設定することができる。

【0047】上記アセチリド化されているプロパルギル基に含まれる金属としては、触媒作用を発揮するものであれば特に限定されず、例えば、銅、銀、バリウム等の遷移金属を挙げることができる。これらのうち、環境適合性の観点から、銅や銀が好ましく、工業的な入手可能性の観点から、銅がさらに好ましい。銅を使用する場合、上記樹脂組成物におけるアセチリド化されているプロパルギル基の含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、0.1～20mmolであることが好ましい。

【0048】上記樹脂組成物が上記アセチリド化されているプロパルギル基を持つことにより、上記樹脂組成物中に硬化触媒を導入することができる。このようにすることで、一般に有機溶媒や水に溶解または分散が困難な

有機遷移金属錯体を使用する必要がなく、遷移金属であっても容易に導入することができるので、有機溶媒や水に対して難溶性の遷移金属化合物であっても自由に塗料中に使用することができる。また、遷移金属有機酸塩を使用する場合のように、有機酸塩が限外汎過によって除去されることはなく、浴管理やカチオン電着塗料組成物の設計範囲が広くなる。

【0049】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物には、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を含有させてもよい。上記炭素-炭素二重結合は反応性が高いので、硬化性を一層向上させることができる。

【0050】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物が炭素-炭素二重結合を含有する場合、その含有量は、後述するプロパルギル基および炭素-炭素二重結合の含有量を満たした上で、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、10~485mm^o1であることが好ましい。上記含有量が10mm^o1未満である場合、硬化性の向上が充分でない恐れがあり、485mm^o1を超える場合、水和安定性に悪影響を及ぼす恐れがある。この炭素-炭素二重結合の含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することが可能であり、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料中の樹脂固形分100g当たり、20~375mm^o1であることがより好ましい。

【0051】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物が炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、80~450mm^o1であることが好ましい。上記含有量が80mm^o1未満である場合、硬化性の向上が充分でない恐れがあり、450mm^o1を超える場合、被塗装物表面への被膜の析出が悪くなったり、スルホニウム基の含有量が相対的に少なくなつて、つき回り性が不充分となる恐れがある。このプロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することが可能であり、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料中の樹脂固形分100g当たり、100~395mm^o1であることがより好ましい。

【0052】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物が、上記炭素-炭素二重結合を含有する場合、上記スルホニウム基、上記プロパルギル基および上記炭素-炭素二重結合の合計含有量は、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、500mm^o1以下であることが好ましい。上記含有量が500mm^o1を超える場合、樹脂を実際に得られなかつたり、目的とす

る性能が得られない恐れがある。このスルホニウム基、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合の合計含有量は、上記樹脂組成物の樹脂骨格に応じて好ましい数値を設定することが可能であり、例えば、上記樹脂骨格として、ノボラックフェノール型ポリエポキシ樹脂またはノボラッククレゾール型ポリエポキシ樹脂を用いる場合には、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂固形分100g当たり、400mm^o1以下であることがより好ましい。

【0053】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物は、例えば、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂に、エポキシ基と反応する官能基およびプロパルギル基を有する化合物を反応させて、プロパルギル基を持つ樹脂組成物を得る工程、および、前の工程で得られたプロパルギル基を持つ樹脂組成物中の残存エポキシ樹脂にスルフィド/酸混合物を反応させて、スルホニウム基を導入する工程により好適に製造することができる。

【0054】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物に、必要に応じて、炭素-炭素二重結合を含有させる場合には、先の工程においてエポキシ基と反応する官能基および炭素-炭素二重結合を有する化合物と先の化合物とを併用すればよい。

【0055】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物がアセチリド化されているプロパルギル基を含有させる場合には、先の工程で得られたプロパルギル基を持つ樹脂組成物に、例えば、銅、銀またはバリウム等の遷移金属の錯体または塩等の金属化合物を反応させればよい。

【0056】上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物は、特開2000-38525号公報等に記載の製造方法に従って得ることができる。

【0057】上記カチオン電着塗料組成物においては、上述の通り、スルホニウム基とプロパルギル基とを持つ樹脂組成物が含まれており、この樹脂組成物自体が硬化性を有するので、硬化剤は必ずしも必要ではないが、硬化性をさらに向上させるために含んでもよい。このような硬化剤としては、例えば、プロパルギル基および炭素-炭素二重結合のうち少なくとも1種を複数個有する化合物、例えば、ノボラックフェノール等のポリエポキシドやペンタエリスリットテトラグリシルエーテル等にプロパルギルアルコール等のプロパルギル基を有する化合物やアクリル酸等の炭素-炭素二重結合を有する化合物を付加反応させて得た化合物等を挙げができる。

【0058】さらに、上記カチオン電着塗料組成物においては、硬化性をさらに向上させるために、硬化触媒を含むことができる。このような硬化触媒としては、例えば、通常用いられるニッケル、コバルト、マンガン、パラジウム、ロジウム等の遷移金属や、アルミニウム、亜

鉛等の典型金属に対して、シクロペントジエンやアセチルアセトン等の配位子や酢酸等のカルボン酸等が結合したものを含むことができる。このような硬化触媒の含有量としては、上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、0.1~20mmolであることが好ましい。なお、上記硬化触媒が、例えば、銅を含む場合、上記樹脂組成物中のプロパルギル基をアセチリド化するのに用いることができる。

【0059】上記カチオン電着塗料組成物は、さらに必要に応じて、アミンを含むことができる。上記アミンを含むことによって、電着過程における電解還元によるスルホニウム基のスルフィドへの変換率が増大する。上記アミンとしては特に限定されず、例えば、1~3級の单官能および多官能の脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物を挙げることができる。これらのうち、水溶性または水分散性のものが好ましく、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の炭素数2~8のアルキルアミン；モノエタノールアミン、ジメタノールアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、シクロヘキシリルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、ピペリジン、イミダゾリン、イミダゾール等を挙げることができる。これらは2種以上であってもよい。この中でも、水分散性の観点から、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のヒドロキシアミンが好ましい。上記アミンは、直接、上記カチオン電着塗料組成物中に配合することができる。

【0060】上記カチオン電着塗料が上記アミンを含有する場合、その含有量は上記カチオン電着塗料組成物中の樹脂組成物100g当たり、0.3~25meqであることが好ましく、1~15meqであることがさらに好ましい。上記含有量が0.3meq未満である場合、つき回り性の向上が小さく、25meqを超える場合、添加量に応じた効果を得ることができず、経済的でない。

【0061】上記カチオン電着塗料組成物は、上記成分の他、さらに、通常のカチオン電着塗料に用いられるその他の成分を含むことができる。上記その他の成分としては特に限定されず、例えば、顔料、防錆剤、顔料分散樹脂、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の塗料用添加剤等を挙げることができる。

【0062】上記顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、カーボンブラック、ベンガラ等の着色顔料；塩基性ケイ酸鉛、リンモリブデン酸アルミニウム等の防錆顔料；カオリン、クレー、タルク等の体質顔料等の一般にカチオン電着塗料使用されるもの等を挙げることができる。ここで、上記防錆顔料は、重金属を含んでいるため、環境適合性の観点から、含まないことが

好ましい。

【0063】上記防錆剤としては特に限定されず、例えば、亜リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛カルシウム、カルシウム担持シリカ、カルシウム担持ゼオライト等の非重金属防錆剤を挙げができる。上記顔料および防錆剤の合計含有量としては、上記カチオン電着塗料中の固形分として0~50重量%であることが好ましい。

【0064】上記顔料分散樹脂は、上記顔料および防錆剤をカチオン電着塗料組成物中に安定して分散させるために用いられるものである。上記顔料分散樹脂としては特に限定されず、一般に塗料用として使用されているものを用いることができる。また、樹脂中にスルホニウム基と不飽和結合とを含有するものを用いてもよい。このような、スルホニウム基と不飽和結合とを含有する顔料分散樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂とハーフブロック化イソシアネートとを反応させて得られる疎水性エポキシ樹脂に、スルフィド化合物を反応させるか、または、上記樹脂に、一塩基酸および水酸基含有二塩基酸の存在下でスルフィド化合物を反応させる方法等により得ることができる。

【0065】上記カチオン電着塗料組成物の硬化温度は130~220°Cに設定されていることが好ましい。上記硬化温度が130°C未満である場合、得られる電着塗膜の平滑性が低下する恐れがあり、また、220°Cを超える場合、得られる電着塗膜の物性が低下したり、さらに上塗り塗料等を塗布して得られる複層塗膜の外観が低下する恐れがある。上記硬化温度の設定は、硬化官能基、硬化剤および硬化触媒の種類や含有量の調整等、当業者によってよく知られている方法で行うことができる。

【0066】なお、本明細書における硬化温度とは、30分間の加熱でゲル分率85%の塗膜を得るための温度のことを意味するものである。上記ゲル分率の測定は、例えば、試験塗板をアセトンに浸漬し5時間還流させたときの試験前後における試験塗板の重量差から算出する方法により行われる。

【0067】上記カチオン電着塗料組成物は、上記樹脂組成物および上記架橋樹脂粒子と、必要に応じて上述の成分とを混合し、水に溶解または分散させること等によって得ることができる。なお、上記カチオン電着塗料を電着塗装に用いる場合には、上記カチオン電着塗料組成物を不揮発分が10~30%の溶液となるように調製されることが好ましい。

【0068】本発明の塗膜形成方法は、上記カチオン電着塗料組成物を被塗装物に電着塗装することにより電着被膜を形成する工程(1)、上記工程(1)により得られる電着被膜を水洗する工程(2)、上記水洗された電着被膜を加熱する工程(3)を含むことを特徴とするものである。

【0069】工程(1)

上記工程(1)はスルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂組成物を含有するカチオン電着塗料を被塗装物に電着塗装することにより電着被膜を形成するものである。

【0070】上記被塗装物としては特に限定されず、カチオン電着塗装することや加熱によって変質しないものの、例えば、鉄板、鋼板、アルミニウム板の平板、成型物およびそれらを表面処理したもの等を挙げることができる。

【0071】本発明の塗膜形成方法における工程(1)における電着塗装は、被塗装物を陰極とし、陽極との間に、通常、50～450Vの電圧を印加して行う。印加電圧が50V未満である場合、電着が不充分となり、450Vを超える場合、消費電力が大きくなり、不経済である。上述のカチオン電着塗料組成物を使用して上記範囲内の電圧で印加すると、電着過程における急激な膜厚の増大を生じることなく、被塗装物全体に均一な電着被膜を形成することができる。上記電圧を印加する場合の上記カチオン電着塗料の溶液温度は、通常、10～45℃である。

【0072】上記電着塗装は、上記カチオン電着塗料組成物に被塗装物を浸漬する過程、上記被塗装物を陰極として陽極との間に電圧を印加し、被膜を析出させる過程、析出させた上記被膜に、電圧をさらに印加することにより、上記被膜の単位体積当たりの電気抵抗値を増加させる過程から構成されることが好ましい。上記電圧印加時間は、電着条件によって異なるが、一般には、2～4分とすることができます。

【0073】工程(2)

本発明の塗膜形成方法における工程(2)は、上記工程(1)により得られる電着被膜を水洗するものである。この水洗は、上記工程(1)によって得られる電着被膜上や被塗装物上に付着している余分な電着塗料を除去するものである。このような水洗は、例えば、水を満たした水槽に被塗装物を浸漬する方法、被塗装物を水にてスプレー処理する方法等によって、通常、30秒間程度行われる。

【0074】工程(3)

本発明の塗膜形成方法における工程(3)は、上記工程(2)によって得られる水洗された電着被膜を加熱して電着塗膜を形成するものである。上記加熱条件としては、例えば、上記カチオン電着塗料組成物の硬化温度より0～15℃高い温度、すなわち、130℃～235℃に設定された乾燥機に、得られた被塗装物を投入し、10～60分間加熱することを挙げることができる。このようにして得られる電着塗膜は、ピンホールの発生もなく、高い平滑性を有している。

【0075】本発明の塗膜形成方法においては、上記工程(3)で得られる電着塗膜上に、必要に応じて下地隔離性や耐チッピング性を付与するため中塗り塗料を塗布

して中塗り塗膜を施してもよく、さらに、意匠、外観向上等のため上塗り塗料を塗布して上塗り塗膜を施してもよい。この場合、上記中塗り塗料や上記上塗り塗料は、ウェット・オン・ウェット塗装法によって塗装され、2コート1ペーク方式で複層塗膜を形成されることが、工程短縮および省エネルギーの観点から好ましい。上記中塗り塗料および上塗り塗料は、当業者によってよく知られているものを挙げることができ、塗装条件、塗装方法および加熱条件は、それぞれ塗料の種類に応じて適宜設定することができる。

【0076】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。なお、「部」とは「重量部」を表す。

【0077】製造例1 エポキシ基を有するアクリル樹脂の製造

反応容器にブチルセルソルブ120部を入れ120℃に加熱攪拌した。ここにt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2部およびブチルセルソルブ10部を混合した溶液とグリシジルメタクリレート40部、2-エチルヘキシルメタクリレート150部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート50部およびn-ブチルメタクリレート65部からなる溶解性パラメータが10.1であるモノマー混合物とを3時間で滴下した。30分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部およびブチルセルソルブ5部を混合した溶液を30分で滴下し、さらに2時間のエージングを行い、不揮発分4.2%のエポキシ基を有するアクリル樹脂1溶液を得た。ポリスチレン換算のGPCにより求められた、このエポキシ基を有するアクリル樹脂1は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ、ポリスチレン換算)測定による数平均分子量は11000であった。

【0078】製造例2 4級化剤1の製造

反応容器にイソホロンジイソシアネート220部、メチルイソブチルケトン40部、ジブチル錫ラウレート0.22部を加え、55℃で2-エチルヘキサノール135部を滴下し、その後60℃で1時間反応させてハーフブロック化イソシアネート溶液を得た。これをさらに80℃に加熱し、N,N-ジメチルアミノエタノール90部およびメチルイソブチルケトン10部を混合した溶液を30分間で滴下した。IRによりイソシアネート基が消失したことを確認した後、室温まで冷却してブロックイソシアネート基を有する3級アミンを得た。さらに50%乳酸水溶液180部を加えて中和を行い、4級化剤1の溶液を得た。

【0079】製造例3 4級化剤2の製造

製造例2においてブロック剤として用いた2-エチルヘキサノール135部の代わりにトリエチレングリコールモノメチルエーテル160部を用い、溶剤であるメチル

イソブチルケトンの量を40部から25部に変更した以外は同様にして4級化剤2の溶液を得た。

【0080】製造例4 アンモニウム基を有するアクリル樹脂1の製造

反応容器にブチルセルソルブ120部を入れ120℃に加熱攪拌した。ここにt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2部およびブチルセルソルブ10部を混合した溶液と、グリシジルメタクリレート15部、2-エチルヘキシルメタクリレート50部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40部およびn-ブチルメタクリレート15部からなる溶解性パラメータが10.1であるモノマー混合物とを3時間で滴下した。30分間エージングした後、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部およびブチルセルソルブ5部を混合した溶液を30分で滴下し、2時間のエージングを行った後、冷却した。このエポキシ基を有するアクリル樹脂1は、GPC測定により数平均分子量は12000、重量平均分子量は28000であった。ここにN,N-ジメチルアミノエタノール7部および50%乳酸水溶液15部を加えて80℃で加熱攪拌することにより4級化を行った。酸価が1以下になり、粘度上昇が止まった時点で加熱を停止し、不揮発分30%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂1溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂1の1分子あたりのアンモニウム基の個数は6.0個であった。

【0081】製造例5 アンモニウム基を有するアクリル樹脂2の製造

製造例1で製造したエポキシ基を有するアクリル樹脂1を240部に、製造例2で製造した4級化剤1の溶液100部を加え、80℃で加熱攪拌して4級化を行った。酸価が1以下になり、粘度上昇が認められなくなった時点で加熱を停止し、不揮発分39%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂2の溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂2の1分子あたりのアンモニウム基の個数は8.5個であった。

【0082】製造例6 アンモニウム基を有するアクリル樹脂3の製造

製造例5において、4級化剤1の溶液100部に代えて、製造例3で製造した4級化剤2の溶液80部を用いた以外は同様にして、不揮発分36%のアンモニウム基を有するアクリル樹脂3溶液を得た。このアンモニウム基を有するアクリル樹脂3の1分子あたりのアンモニウム基の個数は4.0個であった。

【0083】製造例7 架橋樹脂粒子1の製造

反応容器に、製造例4で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂1を20部と脱イオン水270部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1.5部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート30部

を5分かけて滴下した。さらに5分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂1を70部と脱イオン水250部とを混合した溶液にメチルメタクリレート170部、スチレン40部、n-ブチルメタクリレート30部、グリシジルメタクリレート5部およびネオペンチルグリコールジメタクリレート30部からなる α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルションを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、架橋樹脂粒子1の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子1の分散液の不揮発分は35%、pHは5.0、平均粒子径は100nmであった。

【0084】製造例8 架橋樹脂粒子2の製造

反応容器に、製造例5で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂2を20部と脱イオン水300部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート25部を5分かけて滴下した。さらに5分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂2を55部と脱イオン水270部とを混合した溶液にメチルメタクリレート140部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート25部、グリシジルメタクリレート5部およびネオペンチルグリコールジメタクリレート25部からなる α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルションを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、架橋樹脂粒子2の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子2の分散液の不揮発分は30%、pHは5.5、平均粒子径は100nmであった。

【0085】製造例9 架橋樹脂粒子溶液3の製造

製造例8において、乳化剤として用いたアンモニウム基を有するアクリル樹脂2の代わりにアンモニウム基を有するアクリル樹脂3を同量用いる以外は同じ手順により、架橋樹脂粒子3の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子3の分散液の不揮発分は30%、pHは5.5、平均粒子径は90nmであった。

【0086】製造例10 架橋樹脂粒子溶液4の製造

製造例8において、 α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物中のネオペンチルグリコールジメタクリレートの量を25部から40部に変更した以外は同様の手順により、架橋樹脂粒子4の分散液を得た。得られた架橋樹脂粒子4の分散液の不揮発分は30%、pHは5.0、平均粒子径は150nmであった。

【0087】製造例11 非架橋樹脂粒子の製造

反応容器に、製造例4で製造したアンモニウム基を有するアクリル樹脂1を20部と脱イオン水300部とを加え、75℃で加熱攪拌した。ここに2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1部

の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。さらに5分間エージングした後、アンモニウム基を有するアクリル樹脂155部、脱イオン水270部の水溶液にメチルメタクリレート140部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート25部およびグリシジルメタクリレート5部からなる、ポリ(メタ)アクリレートを含有しない α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルションを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、非架橋樹脂粒子の分散液を得た。得られた非架橋樹脂粒子の分散液の不揮発分は32.8%、pHは5.0、平均粒子径は106nmであった。

【0088】製造例12 アンモニウム基を有するアクリル樹脂以外の乳化剤を用いた架橋樹脂粒子の製造
反応容器に、乳化剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド7部を加え、これを脱イオン水300部に溶かして75°Cで加熱攪拌した。ここに2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)1部の酢酸100%中和水溶液を5分かけて滴下した。5分間エージングした後、メチルメタクリレート10部を5分かけて滴下した。さらに5分間エージングした後、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド22部と脱イオン水270部とを混合した溶液にメチルメタクリレート140部、スチレン30部、n-ブチルメタクリレート25部、グリシジルメタクリレート5部およびネオペンチルグリコールジメタクリレート25部からなる α , β -エチレン性不飽和モノマー混合物を加え攪拌して得られたプレエマルションを40分かけて滴下した。60分間エージングした後、冷却し、不揮発分30%の架橋樹脂粒子の分散液を得た。

【0089】製造例13 スルホニウム基およびプロパルギル基を持つ樹脂組成物の製造

エポキシ当量200.4のエポトートYDCN-701(東都化成社製クレゾールノボラック型ポリエポキシ樹脂)100.0重量部にプロパルギルアルコール23.6重量部、ジメチルベンジルアミン0.3重量部を攪拌機、温度計、窒素導入管および還流冷却管を備えたセバラブルフラスコに加え、105°Cに昇温し、3時間反応させてエポキシ当量が1580のプロパルギル基を含む樹脂組成物を得た。このものに銅アセチルアセトナート2.5重量部を加え90°Cで1.5時間反応させた。プロトン(1H)NMRで付加プロパルギル基末端水素の一部が消失していることを確認した(14mmol/100g樹脂固形分相当量のアセチリド化されたプロパルギル基を含有)。このものに、1-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2,3-プロパンジオール10.6重量部、冰酢酸4.7重量部、脱イオン水7.0重量部を入れ75°Cで保温しつつ6時間反応させ、残存酸価が5以下であることを確認した後、脱イオン水43.8重

量部を加え、目的の樹脂組成物溶液を得た。このものの固形分濃度は70.0重量%、スルホニウム価は28.0mmol/100gワニスであった。数平均分子量(ポリスチレン換算GPC)は2443であった。

【0090】実施例1~4

製造例13で得られた樹脂組成物142.9部および脱イオン水157.1部、さらに、塗料中の樹脂固形分に対して7%となるように製造例7~10で得られた架橋樹脂粒子1~4をそれぞれ加え、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、さらに脱イオン水373.3重量部を加えた後、固形分濃度が15重量%となるように水溶液を調製し、カチオン電着塗料を得た。このカチオン電着塗料の硬化温度を測定したところ、150°Cであった。

【0091】得られたカチオン電着塗料をステンレス容器に移して電着浴とし、ここに被塗装物として、リン酸亜鉛処理した後、70×150×0.8mmの冷間圧延鋼板(JIS G 3141 SPCC-SD、日本ペイント社製リン酸亜鉛処理剤サーフайнSD-5000で処理)を陰極、ステンレス容器が陽極となるようにして、乾燥膜厚が30μmとなるように電着塗装を行った後、ステンレス容器内の電着浴から引き上げた被塗装物を水槽に30秒間浸漬し水洗して、金網に載せて20°Cで30分間放置した。放置後、脱イオン水0.2gと鉱物性防錆油0.2gとを混合した直径1cm、高さ5mmのアルミニ皿を電着被膜の中心部に置き、金網ごと190°Cで25分間加熱することによって電着塗膜を形成した試験板を得た。

【0092】評価試験

(1) 塗膜外観

得られた塗膜表面を目視にて観察して評価した。なお、評価基準は以下の通りとした。

○：表面にハジキ跡がなく、非常に良好である

△：若干のハジキ跡が見られる

×：全面にハジキ跡が見られる

(2) 防食性

得られた試験板の塗膜について、素地に至る長さ約10cmの傷を3cm間隔で試験板に入れたものを3%NaCl水溶液に浸漬し、密閉後55°Cで10日間放置した後、テープを密着させて剥がし、塗膜の剥離幅を測定し、防食性を評価した。評価基準は以下の通りとした。

○：剥離幅は片側3mm以下である

△：剥離幅は片側3mmを超える、5mm未満である

×：剥離幅は片側5mm以上～全面である

【0093】比較例1

それぞれ架橋樹脂粒子を入れなかったこと以外は実施例1と同様にしてカチオン電着塗料を得た後、試験板を得て評価を行った。

【0094】比較例2~3

製造例7~10で得られる架橋樹脂粒子の代わりに、製造例11で得られる非架橋樹脂粒子および製造例12で

得られるアンモニウム基を有するアクリル樹脂以外の乳化剤を用いた架橋樹脂粒子をそれぞれ用いたこと以外は実施例1と同様にして、試験板を得て評価を行った。

【0095】

【表1】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
塗膜外観	○	○	○	○	×	×	△
防食性	○	○	○	○	×	×	△

【0096】表1から明らかなように、本発明の架橋樹脂粒子を用いたスルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂を含有するカチオン電着塗料は、電着塗装後の加熱硬化に受ける突沸油ハジキが発生せず、得られる塗膜の外観および防食性が良好であることがわかった。しかしながら、架橋樹脂粒子を用いないカチオン電着塗料や、非架橋の樹脂粒子を用いた場合は、突沸油ハジキが発生し、塗膜外観のみならず防食性も低下することがわかった。

【0097】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物はスルホニウム基とプロパルギル基を持つ樹脂組成物と、特定の構造を有する架橋樹脂粒子とを含んでいるので、脱脂や化成処理によっても除去できなかった被塗装物に付着している油脂類に起因するピンホールの発生を、塗膜の外観を低下させることなく、抑制することができる。

【0098】また、本発明のカチオン電着塗料はピンホールの発生を抑制することができるので、塗膜の防食性を向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 D 157/00		C 0 9 D 157/00	
163/04		163/04	
C 2 5 D 13/00	3 0 7	C 2 5 D 13/00	3 0 7 A
			3 0 7 D
13/06		13/06	C

F ターム(参考) 4J011 KA03

4J038 CA022 CB002 CC012 CE052
 CF002 CG142 CG162 CG172
 CH032 CH042 CH072 CH172
 CJ132 DB021 DB061 DB071
 DB091 DB201 DB211 DB221
 DB331 DB351 DB391 GA01
 GA03 GA08 GA13 KA09 MA03
 NA07 PA04 PA19 PB07 PC02